

(19)日本国特許庁(JP)

(12)公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-105428

(43)公開日 平成5年(1993)4月27日

(51)Int.Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	FI	技術表示箇所
C 0 1 F 17/00	A	9040-4G		
B 0 1 J 20/02	A	8516-4G		

審査請求 未請求 請求項の数2(全3頁)

(21)出願番号	特願平3-266311	(71)出願人	000176660 三徳金属工業株式会社 兵庫県神戸市東灘区深江北町4丁目14番34号
(22)出願日	平成3年(1991)10月15日	(72)発明者	室田 忠俊 神戸市東灘区深江北町4丁目14番34号 三徳金属工業株式会社内
		(72)発明者	山本 和弘 神戸市東灘区深江北町4丁目14番34号 三徳金属工業株式会社内
		(72)発明者	青笹 繁 神戸市東灘区深江北町4丁目14番34号 三徳金属工業株式会社内
		(74)代理人	弁理士 酒井 一 (外2名)

(54)【発明の名称】 酸素吸収・放出能を有する酸化セリウム及びその製造法

(57)【要約】

【構成】 400～700℃において、100μmol/g以上の酸素吸収・放出能を有する酸化セリウム及びその製造方法。

【効果】 本発明の酸化セリウムは、400～700℃の温度範囲において、100μmol/g以上の酸素吸収・放出能を有するので、従来の酸化セリウムに代えて触媒分野及びセラミックス分野において極めて有用である。また本発明の製造法では、優れた酸素吸収・放出能を有する本発明の酸化セリウムを、再現性良く容易に製造することができる。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 400～700℃において、100μmol/g以上の酸素吸収・放出能を有する酸化セリウム。

【請求項2】 硝酸セリウム水溶液と、重炭酸アンモニウム水溶液とを混合して、炭酸セリウム塩沈澱物を調製した後、100～150℃において、該炭酸セリウム塩沈澱物を水熱処理し、次いで得られた塩基性炭酸塩及び／又はモノオキシ炭酸塩を、300℃以上で焼成することを特徴とする請求項1記載の酸化セリウムの製造法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、排ガス清浄用触媒、セラミックス等に利用可能であり、特に優れた酸素吸収・放出能を有する酸化セリウム及びその製造法に関する。

【0002】

【従来の技術】従来、酸化セリウムは、排ガス清浄用触媒、セラミックス等として大量に使用されており、例えば触媒分野においては、酸化雰囲気化で酸素を吸収し、還元雰囲気化で酸素を放出するという酸化セリウムの特性を利用して、HCCONOXに対する浄化率の向上等が行われており、またセラミックス分野においては、前記酸化セリウムの特性を利用して、固体電解質のような導電性セラミックス等に利用されている。このような従来の酸化セリウムは、通常、例えばセリウムの硝酸塩溶液又は塩酸塩溶液に、蔭酸若しくは重炭酸アンモニウムを添加し、得られる沈澱物をろ別、洗浄、乾燥及び焼成する方法等により製造されている。

【0003】しかしながら、前記方法等により製造された従来の酸化セリウムは、酸素吸収・放出能を有するものの、その性能は、酸化セリウムの使用最適温度(400～700℃)において50μmol/g程度以下であり、十分な酸素を吸収・放出できないという欠点を有する。従って、更に優れた酸素吸収・放出能を有する酸化セリウムの開発が望まれている。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】従って本発明の目的は、特に優れた酸素吸収・放出能を有する新規な酸化セリウム及びその製造法を提供することにある。

【0005】本発明の別な目的は、特に優れた酸素吸収・放出能を有する酸化セリウムを、再現性良く、且つ容易に調製することが可能な製造法を提供することにある。

【0006】

【課題を解決するための手段】本発明のよれば、400～700℃において、100μmol/g以上の酸素吸収・放出能を有する酸化セリウムが提供される。

【0007】また本発明によれば、硝酸セリウム水溶液と、重炭酸アンモニウム水溶液とを混合して、炭酸セリウム塩沈澱物を調製した後、100～150℃におい

て、該炭酸セリウム塩沈澱物を水熱処理し、次いで得られた塩基性炭酸塩及び／又はモノオキシ炭酸塩を、300℃以上で焼成することを特徴とする前記酸化セリウムの製造法が提供される。

【0008】以下本発明を更に詳細に説明する。

【0009】本発明の酸素吸収・放出能を有する酸化セリウム(以下単に酸化セリウムと称す)は、還元又は酸化性の雰囲気下において、還元又は酸化反応を引き起こす400～700℃の温度範囲において、100μmol/g以上、好ましくは140μmol/g以上の酸素吸収・放出能を有することを特徴とする。

【0010】本発明の酸化セリウムは、前記酸素吸収・放出能を有しておれば特に限定されるものではなく、その形状は、例えば球形、立方型等であるのが好ましい。また粒径は、0.1～0.5μmであるのが好ましい。更に800℃における比表面積は、好ましくは30m²/g以上、特に好ましくは50m²/g以上であるのが望ましい。

【0011】本発明の酸化セリウムを調製するには、まず硝酸セリウム水溶液と、重炭酸アンモニウム水溶液とを混合し、炭酸セリウム塩沈澱物を得る。この際混合順序は、硝酸セリウム水溶液に、重炭酸アンモニウム水溶液を添加しても、また重炭酸アンモニウム水溶液に、硝酸セリウム水溶液を添加混合しても良い。該硝酸セリウム水溶液の濃度は、好ましくは30～200g/l、特に好ましくは50～100g/lの範囲であり、該重炭酸アンモニウム水溶液の濃度は、好ましくは50～200g/l、特に好ましくは100～150g/lの範囲である。また硝酸セリウム水溶液と重炭酸アンモニウム水溶液との混合割合は、各水溶液中に含有される硝酸セリウム及び重炭酸アンモニウムの重量比で1:1.4～3の範囲であるのが好ましい。この際得られる炭酸セリウム塩は、例えばCe₂(CO₃)₃・xH₂O等である。

【0012】次いで前記炭酸セリウム塩沈澱物を、100～150℃の温度範囲において水熱処理を行い、Ce(OH)(CO₃)₂・xH₂O等の塩基性炭酸塩及び／又はCe₂O(CO₃)₂・xH₂O等のモノオキシ炭酸塩を得る。前記水熱処理は、通常の水熱処理と同様に、オートクレープ等により行うことができ、その処理時間は、好ましくは0.5～2時間の範囲である。水熱処理の温度が、100℃未満の場合には、完全に塩基性炭酸塩又はモノオキシ炭酸塩が得られず、150℃を超えると結晶成長が激しく、性能劣化が生じるので前記温度範囲とする必要がある。

【0013】次に、前記塩基性炭酸塩及び／又はモノオキシ炭酸塩を、300℃以上、好ましくは300～400℃において焼成することにより本発明の酸化セリウムを製造することができる。前記焼成温度が300℃未満の場合には、完全にCe₂O₃に変化しない。またこの際の焼成時間は4～10時間行うのが好ましい。

【0014】本発明の製造法により得られる酸化セリウ

ムは、そのまま使用することもできるが、例えばジルコニウム、アルミニウム、アルカリ土類金属の酸化物等と同時に用いることもできる。

【0015】

【発明の効果】本発明の酸化セリウムは、400～700℃の温度範囲において、 $100\mu\text{mol/g}$ 以上の酸素吸収・放出能を有するので、従来の酸化セリウムに代えて触媒分野及びセラミックス分野において極めて有用である。また本発明の製造法では、優れた酸素吸収・放出能を有する本発明の酸化セリウムを、再現性良く容易に製造することができる。

【0016】

【実施例】以下本発明を実施例により更に詳細に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

【0017】

【実施例1】高純度硝酸セリウム溶液（三徳金属工業株式会社製、純度99.9%）を水に溶解して調製した、酸化セリウム濃度50g/lの酸化セリウム水溶液1lに、別に調製した重炭酸アンモニウム濃度150g/l

の重炭酸アンモニウム水溶液1lを添加混合し、リン片状スラリーの炭酸セリウム塩沈澱物を2300g得た。得られた沈澱物を、オートクレーブに入れ、135℃において1時間水熱処理を行い、塩基性炭酸セリウム塩とモノオキシ炭酸セリウム塩の混合物を2200g得た。得られた混合物を300℃で4時間焼成し、比表面積が $120\text{m}^2/\text{g}$ 、800℃再焼成後比表面積 $46.2\text{m}^2/\text{g}$ の酸化セリウムを50g得た。得られた酸化セリウムの酸素吸収・放出量を測定するために、筒状炉中に、得られた酸化セリウム1gを仕込み、水素ガス及び酸素ガスを流し込みながら、ガスクロマトグラフィーにより測定したところ、酸素吸収・放出能は、400～700℃において、 $100\mu\text{mol/g}$ であった。

【0018】

【実施例2】重炭酸アンモニウム水溶液に、硝酸セリウム水溶液を添加混合した以外は、実施例1と同様に酸化セリウムを製造し、酸素吸収・放出量を測定した。その結果得られた酸化セリウムの酸素吸収・放出能は、400～700℃において、 $100\mu\text{mol/g}$ であった。

【公報種別】特許法第17条の2の規定による補正の掲載

【部門区分】第3部門第1区分

【発行日】平成9年(1997)3月31日

【公開番号】特開平5-105428

【公開日】平成5年(1993)4月27日

【年通号数】公開特許公報5-1055

【出願番号】特願平3-266311

【国際特許分類第6版】

C01F 17/00

B01J 20/02

【F I】

C01F 17/00

A 9439-4G

B01J 20/02

A 9538-4D

【手続補正書】

【提出日】平成8年5月7日

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0002

【補正方法】変更

【補正内容】

【0002】

【従来の技術】従来、酸化セリウムは、排ガス清浄用触媒、セラミックス等として大量に使用されており、例えば触媒分野においては、酸化雰囲気下で酸素を吸収し、還元雰囲気下で酸素を放出するという酸化セリウムの特性を利用して、HC、CO、NOxに対する浄化率の向上等が行われており、またセラミックス分野においては、前記酸化セリウムの特性を利用して、固体電解質のような導電性セラミックス等に利用されている。このような従来の酸化セリウムは、通常、例えばセリウムの硝酸塩溶液又は塩酸塩溶液に、稀酸若しくは重炭酸アンモニウムを添加し、得られる沈澱物をろ別、洗浄、乾燥及び焼成する方法等により製造されている。しかしながら、前記方法等により製造された従来の酸化セリウムは、酸素吸収・放出能を有するものの、その性能は、酸化セリウムの使用最適温度(400~700℃)において50μmol/g程度以下であり、十分な酸素を吸収・放出できないという欠点を有する。従って、更に優れた酸素吸収・放出能を有する酸化セリウムの開発が望まれている。

【手続補正2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0006

【補正方法】変更

【補正内容】

【0006】

【課題を解決するための手段】本発明によれば、400~700℃において、100μmol/g以上の酸素吸収・放出能を有する酸化セリウムが提供される。

【手続補正3】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0017

【補正方法】変更

【補正内容】

【0017】

【実施例1】高純度硝酸セリウム溶液(三徳金属工業株式会社製、純度99.9%)を水に溶解して調製した、酸化セリウム換算濃度50g/lの硝酸セリウム水溶液1lに、別に調製した重炭酸アンモニウム濃度150g/lの重炭酸アンモニウム水溶液1lを添加混合し、リン片状の炭酸セリウム塩沈澱物を含むスラリーを2300g得た。得られた沈澱物を、オートクレーブに入れ、135℃において1時間水熱処理を行い、塩基性炭酸セリウム塩とモノオキシ炭酸セリウム塩の混合物を含むスラリーを2200g得た。得られた混合物を300℃で4時間焼成し、比表面積が120m²/g、800℃再焼成後比表面積46.2m²/gの酸化セリウムを50g得た。得られた酸化セリウムの酸素吸収・放出量を測定するために、筒状炉中に、得られた酸化セリウム1gを仕込み、水素ガス及び酸素ガスを流し込みながら、ガスクロマトグラフィーにより測定したところ、酸素吸収・放出能は、400~700℃において、100μmol/gであった。

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 05-105428

(43)Date of publication of application : 27.04.1993

(51)Int.Cl. C01F 17/00
B01J 20/02

(21)Application number : 03-266311

(71)Applicant : SANTOKU KINZOKU KOGYO KK

(22)Date of filing : 15.10.1991

(72)Inventor : MUROTA TADATOSHI
YAMAMOTO KAZUHIRO
AOZASA SHIGERU

(54) CERIUM OXIDE HAVING OXYGEN ABSORBING AND RELEASING ABILITY AND ITS PRODUCTION**(57)Abstract:**

PURPOSE: To enhance O₂ absorbing and releasing ability by forming the precipitate of cerium carbonate from an aq. soln. contg. cerium nitrate and NH₄HCO₃, hydrothermally treating the precipitate and firing the resulting basic carbonate and/or monoxycarbonate.

CONSTITUTION: An aq. cerium nitrate soln. having 30-200 g/l concn. is mixed with an aq. NH₄HCO₃ soln. having 50-200 g/l concn. in 1.4-3 weight ratio of cerium nitrate to NH₄HCO₃ and the precipitate of cerium carbonate such as Ce₂(CO₃)₃.xH₂O is formed. Basic carbonate such as Ce(OH)(CO₃).xH₂O and/or monoxycarbonate such as Ce₂O(CO₃)₂.xH₂O is then formed by hydrothermally treating the precipitate at 100-150°C for about 0.5-2hr and CeO₂ having ≥100μmol/g O₂ absorbing and releasing ability at 400-700°C in a reducing or oxidizing atmosphere is obtd. by firing the basic carbonate and/or monoxycarbonate at ≥300°C, preferably 300-400°C for about 4-10hr.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 07.05.1996

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 2794645

[Date of registration] 26.06.1998

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

*** NOTICES ***

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] Cerium oxide which has the oxygen uptake and emission ability more than 100micromol/g in 400-700 degrees C.

[Claim 2] The manufacturing method of the cerium oxide according to claim 1 which carries out hydrothermal processing of these carbonic acid cerium salt settlings, and is characterized by calcinating the basic carbonate and/or mono-oxy-carbonate which were subsequently obtained above 300 degrees C in 100-150 degrees C after mixing a cerium-nitrate water solution and an ammonium bicarbonate water solution and preparing carbonic acid cerium salt settlings.

[Translation done.]

*** NOTICES ***

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]**[0001]**

[Industrial Application] This invention relates to the cerium oxide which has the oxygen uptake and emission ability which is available to the catalyst for exhaust gas clarification, the ceramics, etc., and was especially excellent in them, and its manufacturing method.

[0002]

[Description of the Prior Art] Conventionally, it is used in large quantities as the catalyst for exhaust gas clarification, ceramics, etc., for example, in the catalyst field, oxygen is absorbed by oxidizing atmosphere-ization, and improvement of the rate of purification to HCCONox etc. is performed using the property of the cerium oxide of emitting oxygen by reducing atmosphere-ization, and cerium oxide is used for conductive ceramics like a solid electrolyte etc. in the ceramic field using the property of said cerium oxide. Such conventional cerium oxide is manufactured by the approach of adding oxalic acid or ammonium bicarbonate in the nitrate solution or hydrochloride solution of a cerium, and usually washing, drying and calcinating the settlings obtained a ** exception etc.

[0003] However, although the conventional cerium oxide manufactured by said approach etc. has oxygen uptake and emission ability, the engine performance is below 50micromol/g grade in an operating optimum temperature (400-700 degrees C) of cerium oxide, and has the fault that sufficient oxygen cannot be absorbed and emitted. Therefore, development of the cerium oxide which has further excellent oxygen uptake and emission ability is desired.

[0004]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] Therefore, especially the purpose of this invention is to offer the new cerium oxide which has outstanding oxygen uptake and emission ability, and its manufacturing method.

[0005] Especially another purpose of this invention is to offer the manufacturing method which can prepare often [repeatability] and easily the cerium oxide which has outstanding oxygen uptake and emission ability.

[0006]

[Means for Solving the Problem] If this invention is caused, in 400-700 degrees C, the cerium oxide which has the oxygen uptake and emission ability more than 100micromol/g will be offered.

[0007] Moreover, according to this invention, after mixing a cerium-nitrate water solution and an ammonium bicarbonate water solution and preparing carbonic acid cerium salt settlings, in 100-150 degrees C, the manufacturing method of said cerium oxide which carries out hydrothermal processing of these carbonic acid cerium salt settlings, and is characterized by calcinating the basic carbonate and/or mono-oxy-carbonate which were subsequently obtained above 300 degrees C is offered.

[0008] This invention is further explained to a detail below.

[0009] The cerium oxide (cerium oxide is only called below) which has the oxygen uptake and emission ability of this invention is characterized by having the oxygen uptake and emission ability more than 140micromol/g preferably more than 100micromol/g in the 400-700-degree C temperature requirement which triggers reduction or oxidation reaction in the bottom of reduction or the ambient atmosphere of an oxidizing quality.

[0010] Especially if the cerium oxide of this invention has said oxygen uptake and emission ability, it is not limited, and as for the configuration, it is desirable that they are a globular form, a cube mold, etc. Moreover, as for particle size, it is desirable that it is 0.1-0.5 micrometers. As for the specific surface area in 800 more degrees C, it is preferably desirable that it is more than 50m²/g especially preferably more than 30m²/g.

[0011] In order to prepare the cerium oxide of this invention, a cerium-nitrate water solution and an ammonium bicarbonate water solution are mixed first, and carbonic acid cerium salt settlings are obtained. Under the present circumstances, a mixed sequence foreword may add an ammonium bicarbonate water solution in a cerium-nitrate water solution, or may carry out addition mixing of the cerium-nitrate water solution at an ammonium bicarbonate water solution. The concentration of this cerium-nitrate water solution is the range of 50 - 100 g/l especially preferably 30 to 200 g/l preferably, and 50-200g /of concentration of this ammonium bicarbonate water solution is [1.] the range of 100-150g/l. especially preferably preferably. Moreover, as for the mixed rate of a cerium-nitrate water solution and an ammonium bicarbonate water solution, it is desirable that it is the range of 1:1.4-3 in the weight ratio of the cerium nitrate contained in each water solution and ammonium bicarbonate. Under the present circumstances, the carbonic acid cerium salts obtained are $\text{Ce}_2(\text{CO}_3)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, etc.

[0012] Subsequently, in a 100-150-degree C temperature requirement, hydrothermal processing is performed for said carbonic acid cerium salt settlings, and mono-oxy-carbonates, such as basic carbonates, such as $\text{Ce}(\text{OH})(\text{CO}_3)$ and $x\text{H}_2\text{O}$, and/or $\text{Ce}_2\text{O}(\text{CO}_3)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, are obtained. An autoclave etc. can perform said hydrothermal processing like the usual hydrothermal processing, and the range of the processing time is 0.5 - 2 hours preferably. When in the case of less than 100 degrees C a basic carbonate or a mono-oxy-carbonate is not obtained completely but the temperature of hydrothermal processing exceeds 150 degrees C, crystal growth is intense, and since performance degradation arises, it is necessary to consider as said temperature requirement.

[0013] Next, the cerium oxide of this invention can be manufactured by calcinating preferably said basic carbonate and/or 300 degrees C or more of mono-oxy-carbonates in 300-400 degrees C. When said burning temperature is less than 300 degrees C, it does not change to CeO_2 completely. Moreover, as for the firing time in this case, it is desirable to carry out for 4 to 10 hours.

[0014] Although the cerium oxide obtained according to the manufacturing method of this invention can also be used as it is, it can also be used for the oxide etc. and coincidence of a zirconium, aluminum, and alkaline earth metal, for example.

[0015]

[Effect of the Invention] In a 400-700-degree C temperature requirement, since the cerium oxide of this invention has the oxygen uptake and emission ability more than 100micromol/g, it is replaced with conventional cerium oxide and is very useful in the catalyst field and the ceramic field. Moreover, in the manufacturing method of this invention, the cerium oxide of this invention which has outstanding oxygen uptake and emission ability can be easily manufactured with sufficient repeatability.

[0016]

[Example] Although an example explains this invention to a detail further below, this invention is not limited to these.

[0017]

[Example 1] In 1l. of cerium oxide water solutions of cerium oxide concentration 50 g/l which dissolved in water and prepared the high grade cerium-nitrate solution (triple-purpose metal industry incorporated company make, 99.9% of purity), addition mixing of the 1l. of the ammonium bicarbonate water solutions of ammonium bicarbonate concentration 150 g/l prepared independently was carried out, and 2300g of carbonic acid cerium salt settlings of a piece of Lynn-like slurry was obtained. The obtained settlings were put into the autoclave, hydrothermal processing was performed in 135 degrees C for 1 hour, and 2200g of mixture of a basic carbonic acid cerium salt and a mono-oxy-carbonic acid cerium salt was obtained. The obtained mixture was calcinated at 300 degrees C for 4 hours, and specific surface area obtained 50g of cerium oxide of 120m²/g and after [800 degree-C re-baking] specific-surface-area of 46.2m²/g. When measured with the gas chromatography, having prepared 1g of obtained cerium oxide, and slushing hydrogen gas and oxygen gas all over a tubed furnace, in order to measure the oxygen uptake and the burst size of the obtained cerium oxide, oxygen uptake and emission ability were 100micromol/g in 400-700 degrees C.

[0018]

[Example 2] Except having carried out addition mixing of the cerium-nitrate water solution, in the ammonium bicarbonate water solution, cerium oxide was manufactured like the example 1, and oxygen uptake and a burst size were measured in it. The oxygen uptake and emission ability of the cerium oxide obtained as a result were 100micromol/g in 400-700 degrees C.

[Translation done.]